

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DIAMANTHALTIGER SCHICHTEN HOHER HAFTFESTIGKEIT

Publication number: DD133688

Publication date: 1979-01-17

Inventor: BEWILOGUA KLAUS; FABIAN DIETMAR;
LOESCHNER INGOLF; PAGEL LIENHARD;
SCHUERER CHRISTIAN

Applicant: BEWILOGUA KLAUS; FABIAN DIETMAR;
LOESCHNER INGOLF; PAGEL LIENHARD;
SCHUERER CHRISTIAN

Classification:

- **international:** (IPC1-7): C23C11/08

- **European:**

Application number: DD19770200432 19770804

Priority number(s): DD19770200432 19770804

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DD133688

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



PATENTENNSCHEIN 133 688

Wirtschaftspatent

Erlaubt gemäß § 6 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingebrachten Fassung veröffentlicht

Int. Cl. 2

(11) 133 688 (44) 17.01.79 2 (51) C 23 C 11/08
(21) WP C 23 C / 200 432 (22) 04.08.77

(71) siehe (72)
(72) Bewilogua, Klaus, Dr.rer.nat.; Fabian, Dietmar, Dipl.-Ing.;
Löschner, Ingolf, Dipl.-Phys.; Pagel, Lienhard, Dr.-Ing.;
Schürer, Christian, Dipl.-Phys., DD
(73) siehe (72)
(74) Eberhard Kaufmann, VEB Werkzeugmaschinenkombinat „Fritz
Heckert“, Werkzeugmaschinenbau Karl-Marx-Stadt, Forschungs-
zentrum, 901 Karl-Marx-Stadt, Karl-Marx-Allee 4

(54) Verfahren zur Herstellung diamanthaltiger Schichten hoher
Haftfestigkeit

(57) Bezug: Aufbringen von Schichten auf metallischen und
nichtmetallischen Substraten mittels Ionenplattieren und/oder
Ionenablagerung. Ziel: Harte, verschleißfeste Schichten hoher
Lebensdauer, Funktions-eigenschaften, Korrosions- und Klimaschutz-
wirkung; Verbesserung: Passivierung aktiver und passiver Oberflächen,
Verwendung als selbständige Elemente, Isoliereigenschaften,
Widerstandsverhalten, Anpaßbarkeit an Verwendungszweck; optimaler
Einsatz: Material, Kosten, anzuwendende Technik. Aufgabe: Herstellung
spezifisch unterschiedlicher Schichten/Schichtkombinationen mit
gleichem Verfahren aus Metall-C-, Metall-N-, Metall-B-, B-C- und/oder
B-N-Verbindungen. Diamantschichten mit Beimischungen bei steuerbarer
Konzentration, Steuerung von Zusammensetzung, Aufbau und Eigenschaften
der Schichten. Lösung: Ätzen des Substrates im Vakuum mittels
Ionenstrahl, danach Erzeugung kohlenstoffhaltiger Ionen aus Gasen oder
Flüssigkeiten, Beimischung zu den Edelgasionen, Durchlaufen von
Feldern. Anwendung: Maschinen- und Gerätbau, Feinwerktechnik (Lager
in der Uhrenindustrie), Elektrotechnik und Elektronik.

200432 -1-

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung diamanthaltiger Schichten hoher Haftfestigkeit auf metallischen und nichtmetallischen Substraten mittels Ionenplattieren und/oder Ionenablagerung. Derartige Schichten erhöhen die Lebensdauer, den Verschleißwiderstand und die Funktionseigenschaften von damit versehenen Substraten. Außerdem dienen sie in den meisten Fällen zusätzlich als Korrosions- und Klimaschutz, weiterhin zur Passivierung von aktiven und passiven Substratoberflächen und/oder zur gezielten Herstellung oder Veränderung von Isoliereigenschaften oder des elektrischen Widerstandes des Substrates.

Die Verwendung solcher Schichten als selbständige Elemente ist möglich.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In verschiedenen Varianten sind Verfahren, bei denen die Schichtbildung durch Ionen unterstützt wird, die aus einem Plasma oder einer speziellen Ionisierungsvorrichtung stammen und zum Substrat hin beschleunigt werden, bekannt.

Zu den wichtigsten Verfahren zählen die Verdampfung von Substanzen in einer Inertgas- oder Reaktivgas-HF- oder Gleichspannungs-Glimmentladung, die Kombination von Festkörper- und Inertgas- oder Reaktivgas-Ionenstrahlen, die Kombination von Dampf- und Ionensstrahlen (Morley; Smith; J. Vac. Sci. Technol.) und die Ionenablagerung (Aisenberg und Chabot; J. Appl. Phys., 42 (1971) Nr. 7).

Für die gute Haftung der nach den Vakuum-Verfahren hergestellten Schichten ist vermutlich das Ionätszen unmittelbar vor der Beschichtung verantwortlich (Varga, J. E.; Bailey, W. A.; Solid State Technology, Dec. 1973, 79 - 86), wobei die Haftfestigkeit der unterschiedlichen Sputterverfahren im allgemeinen unter der Haftung der Ion-Plating-Verfahren liegt und die Abscheiderate bei Verwendung der Sputterverfahren sehr gering ist.

Harte Schichten werden mit Ausnahme von Kohlenstoffschichten vorwiegend durch Reaktivverfahren hergestellt, wobei als Reaktanten Metalle sowie Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff einschließlich ihrer Verbindungen zur Anwendung gelangen.

Über die Herstellung von diamantähnlichen Schichten ist bisher nur sehr wenig bekannt geworden.

Nach einem bekannten Verfahren wurde zur Abscheidung des Kohlenstoffs auf der Katode eine Glimmentladung in einer Äthylen-Argon (5 %)-Atmosphäre benutzt. Es entstanden Schichten von 2000 HV (Whitmell and Williamson; Thin Solid Films; 35 (1976), 255 - 261).

Bei einem anderen bekannten Verfahren wurde ebenfalls eine Glimmentladung in einer Butan-Atmosphäre bei einem Druck von 10^{-2} bis 10^{-1} Torr sowie bei einem negativen Potential von mehreren 100 Volt am Substrat verwendet. Dabei entstanden gelbgefärbte Schichten (Holland and Ojha; Vacuum (1976), 233 - 235).

Der Nachteil obiger Plasmaverfahren liegt im breiten Energiespektrum der auf das Substrat auftreffenden Kohlenstoffteilchen, deren Energie kaum steuerbar ist. Als Folge davon sind in den abgeschiedenen Schichten stets Graphitanteile enthalten, worauf auch die relativ geringen Härtewerte bei Whitmell und Williamson hinweisen.

Gemäß der US-PS 3 840 451 (Method of Producing an Artificial Diamond Film; Goljanov und Demidov) wird die Zerstäubung von wenigstens zwei Graphitkatoden in einer Inertgasatmosphäre mit Magnetfeldunterstützung angewendet, wobei die Abscheiderate sehr gering ist.

Bei Durchführung eines anderen bekannten Verfahrens wurde ein gemischter Kohlenstoff-Argon-Ionenstrahl mit einer Energie von 40 eV angewendet, der aus einer Argon-Sputterionenquelle extrahiert worden war (Aisenberg und Chabot; J. Appl. Phys., 42 (1971), Nr. 7). Der Kohlenstoffträger war hierbei ein Festkörper. Es wurde dabei kein Nachweis des Vorhandenseins von Diamant erbracht. Jedoch wurde bei den Schichten nach diesem Verfahren (Spencer, E. G.; Schmidt, P. H.; Joy, D., C.; Sansalone, F.J.: "Ion-beam Deposited Polyoristalline Diamondlike Films", Applied Physics Letters, Vol. 29, Nr. 2, 15. Juli 1976), wobei die Energie der positiven Ionen 50 ... 100 eV betrug, nachgewiesen, daß eine polykristalline Struktur an kubischem Diamant mit Einzelkristalliten von mehreren Mikrometer Größe in der abgelagerten Schicht vorliegt.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß der Kohlenstoffträger ein Festkörper ist. Mit diesem und den Plasmaverfahren lassen sich keine Abscheidungen von Diamantschichten mit vorgegebener Beimischung anderer Elemente oder Verbindungen mit gezielter, gleichmäßiger Verteilung oder mit bestimmtem Konzentrationsgradienten erreichen.

Mit Hilfe der bekannten technischen Lösungen sind harte Schichten einschließlich Diamant und Boronitrid mit hoher Haft- und Verschleißfestigkeit und einem örtlich steuerbaren Gradienten der elektrischen, mechanischen und chemischen Schichteigenschaften auf gekühlten Substraten nicht oder nur mit hohem Aufwand herstellbar, da mehrere Verfahren mit unterschiedlichen physikalischen Wirkprinzipien angewendet werden müssen bzw. da die Schichtaufwachsraten zu klein sind.

Ziel der Erfindung

Durch das Verfahren sollen Schichten erzeugt werden, die hart und verschleißfest sind, deren Lebensdauer, Funktionseigenschaften, Korrosions- und Klimaschutzwirkung gegenüber den bekannten Schichten weitaus höher liegen, mit denen eine bessere Passivierung aktiver und passiver Substratoberflächen erreicht wird, die eine bessere Verwendung als selbständige Elemente gewährleisten, die eine gezielte Herstellung oder Veränderung von Isolierungseigenschaften oder des elektrischen Widerstandes ermöglichen, deren Herstellung dem Verwendungszweck anpaßbar ist, die eine optimale Aufwendung hinsichtlich Material, Zeit und Technik einräumen und somit eine Erhöhung der Arbeitsproduktivität, eine Senkung der Kosten und das Freiwerden von Devisen für Importe bewirken.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, spezifisch unterschiedliche Schichten oder Schichtkombinationen mit gleicher Verfahrenscharakteristik herzustellen, die vornehmlich aus einer oder mehreren Kohlenstoffmodifikationen einschließlich Diamant auf metallischen und nichtmetallischen Substraten bestehen, wobei die Herstellung diamanthaltiger Schichten mit vorgegebener Beimischung anderer Elemente oder Verbindungen mit gezielter gleichmäßiger Verteilung oder mit bestimmtem Konzentrationsgradienten gestattet, wobei die Möglichkeit der Erzielung eines Gradienten der Schichtzusammensetzung, des Schichtaufbaues und der Schichteigenschaften eingeschlossen werden soll.

Die Merkmale der Erfindung bestehen darin, daß das zu beschichtende Substrat in einem Vakuum von $10^{-8} \dots 10^{-2}$ Torr mit einem Edelgas-Ionenstrahl, der in einer Ionenquelle erzeugt wird, geätzt wird und im Anschluß daran in einer Ionenquelle zeitlich und/oder örtlich kontinuierlich variabel kohlenstoffhaltige Ionen aus Gasen und/oder aus verdampften Flüssigkeiten bei einem Druck von $10^{-8} \dots 10^{-2}$ Torr erzeugt, auf Energien bis zu 30 keV beschleunigt und den Edelgasionen, deren Anteil wahlweise veränderbar ist, zugegeben werden und eventuell nach wahlweitem zusätzlichen Durchlaufen elektrischer und/oder magnetischer Felder mit einer elektrischen Feldstärke von 0 ... 100 kV m⁻¹ und/oder einer magnetischen Feldstärke von 0 ... 100 kA m⁻¹ auf die Substratoberfläche aufgebracht werden und damit eine diamanthaltige Schicht auf dem Substrat abgeschieden wird.

Beim Abscheiden sehr dicker Schichten werden die Ionen in einem Gegenfeld, das unmittelbar am Substrat anliegt, zusätzlich abgebremst.

Am Ort des Substrates wird der Vektor der elektrischen Feldstärke auf Null gehalten oder von der Oberfläche weggerichtet.

Die Substrattemperatur wird während der Beschichtung kleiner als 600 K gehalten.

Die Ionen werden durch zusätzlich angeordnete elektrische und/oder magnetische Felder um die Ecken und Kanten des Substrates herumgelenkt, wodurch eine mehrseitige Beschichtung des Substrates gewährleistet wird.

Als Kohlenstoffträger wird vorzugsweise Benzol-, Tetralin-, α -Methyl-Naphthalin-Dampf oder Methan verwendet.

Dem kohlenstoffhaltigen Ionenstrahl werden gezielt Spuren anderer Elemente beigemischt, wodurch die abgeschiedenen diamanthaltigen Schichten je nach Anwendungsfall n- oder p-leitend werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird an Hand von zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert:

1. Die Substratoberfläche wird während einer Zeit von 3 ... 36 min durch Xe-Ionen mit einer Energie von 5 KeV bei einer Substratstromdichte von $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ geätzt. Nach Ablauf dieser gewählten Atzzeit werden der Xe-Ionenstrom und die Ionenbeschleunigungsspannung kontinuierlich verringert, während gleichzeitig das kohlenstoffhaltige Gas bzw. dampfförmige Medium eingelassen, ionisiert und mit geringer Beschleunigungsspannung von 40 eV ... 1 KeV auf dem Substrat als feinkristalline haftfeste Diamantschicht mit einer Aufwachsrate von $5 \dots 10 \text{ As}^{-1}$ abgeschieden wird. Die Substrattemperatur liegt dabei unter 420 K.

Bei Notwendigkeit einer mehrseitigen Beschichtung des Substrates durchläuft der Ionenstrahl in Substratnähe elektrische und/oder magnetische Umlenkfelder.

Werden sehr dicke Schichten angestrebt, können die Ionen durch zusätzliche elektrische Felder, die zwischen der Ionenquelle und dem Substrat wirksam sind, gezielt abgebremst werden.

Die Schicht besitzt eine Mikrohärte zwischen 3000 ... 6000 HV und einen spezifischen Widerstand, dessen Wert in Abhängigkeit von Ionenstromdichte, Ionenergie, Zusätzen und Substrattemperatur von $10 \dots 10^{12}$ Ohm cm variiert, wobei die diamanthaltige Schicht je nach Zusätzen n- oder p-leitend sein kann.

2. Der Ätzvorgang erfolgt wie im Beispiel 1. Danach wird aus einem Behälter, in dem sich Benzol, Tetralin, α - Methyl-Naphtalin oder Methan befindet, durch ein Ventil ständig Dampf bzw. Gas abgesaugt. Der Dampf bzw. das Gas gelangt in die Ionenquelle, wird dort ionisiert und entweder in dem Absaugesystem der Ionenquelle oder zwischen Quelle und Substrat beschleunigt. Die Ionen lagern sich als harte, isolierende diamanthaltige Schicht auf dem Substrat ab.
Mit der verwendeten Ionenquelle lässt sich eine Schichtaufwachsrate von $5 \dots 10 \text{ As}^{-1}$ erzielen.
Während des Verfahrensablaufes liegt der Druck bei etwa 10^{-4} Torr.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung diamanthaltiger Schichten hoher Heftfestigkeit auf metallischen und nichtmetallischen Substraten mittels Ionenplattieren und/oder Ionenablagerung,
dadurch gekennzeichnet,
daß das zu beschichtende Substrat in einem Vakuum von 10^{-8} bis 10^{-2} Torr mit einem Edelgasionenstrahl, der in einer Ionenquelle erzeugt wird, geätzt wird und im Anschluß daran in einer Ionenquelle zeitlich und/oder örtlich kontinuierlich variabel kohlenstoffhaltige Ionen aus Gasen und/oder aus verdampften Flüssigkeiten bei einem Druck von $10^{-8} \dots 10^{-2}$ Torr erzeugt, auf Energien bis zu 30 KeV beschleunigt und den Edelgasionen, deren Anteil wahlweise veränderbar ist, zugegeben werden und eventuell nach wahlweisem zusätzlichen Durchlaufen elektrischer und/oder magnetischer Felder mit einer elektrischen Feldstärke von 0 ... 100 kVm^{-1} und/oder einer magnetischen Feldstärke von 0 ... 100 kAm^{-1} auf die Substratoberfläche aufgebracht werden und damit eine diamanthaltige Schicht auf dem Substrat abgeschieden wird.
2. Verfahren nach Punkt 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Ionen beim Abscheiden sehr dicker Schichten in einem Gegenfeld, das unmittelbar am Substrat anliegt, zusätzlich abgebremst werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß am Ort des Substrates der Vektor der elektrischen Feldstärke auf Null gehalten oder von der Oberfläche weggerichtet wird.

- 1 -

- 4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Subtraktions temperatur während der Beschichtung
kleiner als 600 K gehalten wird.
- 5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Ionen durch zusätzlich angeordnete elektri-
sche und/oder magnetische Felder um die Ecken und
Kanten des Substrates herumgelenkt werden, wodurch
eine mehrseitige Beschichtung des Substrates ge-
währleistet wird.
- 6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein Kohlenstoffträger vorzugsweise Benzol-,
Tetralin-, α -Methyl-Naphthalin-Dampf oder Methan
verwendet wird.
- 7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß dem kohlenstoffhaltigen Ionenstrahl gezielt Spu-
ren anderer Elemente beigemischt werden, wodurch die
abgeschiedenen diamanthaltigen Schichten je nach An-
wendungsfall n- oder p-leitend werden.